

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-329929

(43)Date of publication of application : 13.12.1996

(51)Int.Cl.

H01M 4/02

H01M 4/58

H01M 4/64

H01M 10/40

(21)Application number : 07-137649

(71)Applicant : MATSUSHITA DENCHI KOGYO KK

(22)Date of filing : 05.06.1995

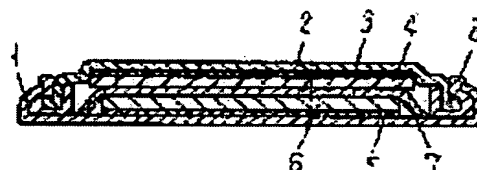
(72)Inventor : MORIGAKI KENICHI  
KABUTO NORIKO  
YOSHINO MASAOKI  
OTA AKIRA

## (54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide a lithium secondary battery with high charging/discharging efficiency and high energy density by having a negative electrode formed with a copper current collector, metallic gallium, and carbon material.

**CONSTITUTION:** A lithium secondary battery has a stainless steel case 1, a stainless steel sealing plate 2, a polypropylene separator 7, and a polypropylene gasket 8. A negative current collector 3 is made of copper, a negative electrode 4 is formed with metallic gallium, globular graphite, and a fluoro-resin binder, and the content of the metallic gallium on the current collector is 3 mg/cm<sup>2</sup>. A positive current collector 5 is made of an aluminum foil, and a positive electrode 6 is constituted with manganese oxide serving as an active material, acetylene black and fluoro-resin. A lithium absorbing/releasing capability in the whole negative electrode is enhanced, and the lithium secondary battery with high energy density and long life can be realized.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]



[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-329929

(43) 公開日 平成8年(1996)12月13日

(51) IntCl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/02		H 0 1 M	4/02
	4/58			4/58
	4/64			4/64
	10/40			10/40
				D
				A
				Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平7-137649

(22) 出願日 平成7年(1995)6月5日

(71) 出願人 592199320

松下電池工業株式会社

大阪府守口市松下町1番地

(72) 発明者 森垣 健一

大阪府守口市松下町1番地 松下電池工業株式会社内

(72) 発明者 兜 紀子

大阪府守口市松下町1番地 松下電池工業株式会社内

(72) 発明者 芳野 公明

大阪府守口市松下町1番地 松下電池工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

最終頁に続く

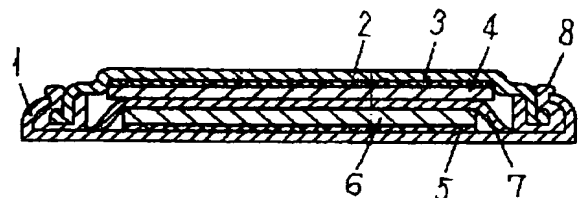
(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

## (57) 【要約】

【目的】 負極の高容量化と充放電効率を向上させることにより、サイクル特性に優れ、エネルギー密度の高いリチウム二次電池を提供する。

【構成】 負極が銅集電体と金属ガリウムと炭素材料を備えたリチウム二次電池である。

- 1---ケース
- 2---封印板
- 3---負極集電体
- 4---負極
- 5---正極集電体
- 6---正極
- 7---セパレータ
- 8---ガスケット





## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】金属酸化物を用いた正極と負極とセパレータと有機電解液とを備え、前記負極が銅集電体と金属ガリウムと炭素材料とを備えたリチウム二次電池。

【請求項 2】負極に銅ガリウム合金  $\text{CuGa}_2$  が含まれる請求項 1 記載のリチウム二次電池。

【請求項 3】金属酸化物を用いた正極と負極とセパレータと有機電解液とを備え、前記負極が銅集電体とその上に形成されたガリウムと銅との合金層とこの合金層の上に配された炭素材料を用いた層とからなるリチウム二次電池。

【請求項 4】金属ガリウムが負極において  $0.05 \sim 30 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  の範囲で含まれる請求項 1 または 3 記載のリチウム二次電池。

【請求項 5】金属酸化物を用いた正極と負極とセパレータと有機電解液とを備え、前記負極は銅-ガリウム合金  $\text{CuGa}_2$  と金属ガリウムと炭素材料を備えたリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、リチウム二次電池の、とくにその負極に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】有機電解液を用い、リチウムを負極活物質とするリチウム二次電池は、水溶液系の二次電池に比べてエネルギー密度が高く、かつ低温特性が優れていることから注目を集めている。

【0003】しかしながら、充電によって生じる活性なリチウムが電解液の有機溶媒と反応することや、析出したリチウムがデンドライト状に成長し、有機溶媒との反応により電極基板との電氣的接続が絶たれることなどにより、リチウム負極の充放電効率が悪い。また、デンドライト状に成長したリチウムがセパレータを貫通することにより、電池の内部短絡が発生することなどの問題点があり、実用的に十分なリチウム二次電池は得られていない。

【0004】これらの問題を解決するために、負極材料にリチウム合金を用いる方法、例えば、リチウム-アルミニウム合金（米国特許第 4,002,492 号公報など）やリチウム-鉛合金（特開昭 57-141869 号公報など）、リチウム-ガリウム合金（Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 759 (1990)、特開昭 60-257072 号公報、特開昭 61-126770 号公報、特開昭 62-12064 号公報、特開昭 63-13267 号公報など）など種々の合金負極について提案されている。また、負極材料に炭素材料を用いる方法、例えば特開昭 57-208079 号公報、特開昭 59-143280 号公報などが提案されている。さらに、炭素材料と合金材料を複合化する方法が特開平 2-121258 号公報、特開平 4-171678 号公報、特開平 5

-182668 号公報等に提案されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、負極に合金材料を用いる場合には、リチウムの吸蔵、放出によって合金母材の膨張・収縮がおこり結晶の微細化や集電体からの剥離、脱落が発生し、充放電反応が円滑に進まないという課題を有している。また、特開平 2-121258 号公報や特開平 4-171678 号公報に開示されているように炭素材料と合金材料を複合化する方法も、アルミニウムを用いた場合には、充放電サイクルが進むにつれて容量が低下する現象が見られた。

【0006】以上述べたように、リチウム二次電池をより高エネルギー密度化するためには、炭素材料を用いさらに高容量でサイクル特性に優れた負極材料を開発することが望まれていた。

【0007】本発明は上記従来の課題を解決するものであり、充放電効率が良く、かつエネルギー密度の高いリチウム二次電池を提供するものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するため、本発明のリチウム二次電池は負極として銅集電体と金属ガリウムと炭素材料を用いたものである。

## 【0009】

【作用】金属ガリウムは融点が  $29.8^\circ\text{C}$  と低いため、室温付近では液状化するが、銅製集電体と用いることにより、銅ガリウム合金が形成され、容易に固体化するため、取り扱いも容易となる。さらに、電気化学的活性度も銅とガリウムを合金化することにより高めることができ、負極全体のリチウム吸蔵、放出能力を著しく向上させることができる。ガリウムはその低い融点から予測されるように、室温付近では金属間結合がゆるやかであるため、他の合金系と比較してリチウムの吸蔵、放出反応に伴う膨張や収縮に対する耐久性が強いと考えられる。

【0010】次に、ガリウムの含有量は、負極電極単位面積当たり  $0.05 \sim 30 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  の範囲が好ましく、より好ましくは  $0.2 \sim 5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  の範囲が良い。含有量が  $0.05 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  より少ない場合には、ガリウム含有の効果が小さくなり、 $30 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  より多くなると、銅集電体とガリウム、炭素材料の保持、複合化が不十分となり、金属ガリウムの流動による電極の不均一化が発生するため、不適当である。

## 【0011】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を参照にしながら説明する。

【0012】（実施例 1）図 1 は、本発明の実施例に用いたコイン型電池の断面図である。図において 1 はステンレス鋼製ケース、2 はステンレス製封口板、3 は銅製の負極集電体、4 は金属ガリウムと球状黒鉛と結着剤であるフッ素樹脂とから構成される負極であり、金属ガリウムは集電体上で  $3 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  含まれる。5 はアルミ



3

ニウム箔製の正極集電体で、6はマンガン酸化物を活性物質とし、アセチレンブラックとフッ素樹脂とで構成された正極である。7と8は、それぞれポリプロピレン樹脂製のセパレータとガスケットである。電解液はエチレンカーボネイト（EC）とジメトキシエタン（DME）を体積比50：50の配合比で混合した混合溶媒に、電解質として過塩素酸リチウムを1モル・ $\text{dm}^{-3}$ の濃度に溶解させたものを用いた。この電池を（実施例1）の電池とした。

【0013】（実施例2）銅製集電体上に金属ガリウムを $1\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ で合金化することによりガリウム-銅の薄膜層を形成した後、球状黒鉛と結着剤であるフッ素樹脂を混合した合剤層を形成した負極を用いたこと以外は（実施例1）と同様に構成した電池を実施例2の電池とした。

【0014】（実施例3）ニッケル製集電体上に銅-ガリウム合金と金属ガリウムと球状黒鉛と結着剤であるフッ素樹脂からなる合剤層を形成した負極を用いたこと以外は（実施例1）と同様に構成した電池を実施例3の電池とした。

【0015】（比較例1）銅製集電体に球状黒鉛と結着剤であるフッ素樹脂を混合した合剤層を形成した負極を用いたこと以外は（実施例1）と同様に構成した電池を比較例1の電池とした。

【0016】（比較例2）ニッケル製集電体上に金属ガリウムを $1\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ で合金化することによりガリウム-ニッケル合金の薄膜層を形成した後、球状黒鉛と結着剤のフッ素樹脂を混合した合剤層を形成した負極を用いたこと以外は（実施例1）と同様に構成した電池を比較例2の電池とした。

【0017】図2は、実施例1、2、3と比較例1、2の電池を、1.5mAの定電流で4.3Vから3Vの範囲で充放電サイクルを行った際の、放電容量とサイクルの関係を示したものである。図から明らかなように、本発明の実施例1、2、3は容量が大きく、サイクル特性も非常に良好であることが分かる。比較例2はガリウムを含有しているが、銅が存在しないのでガリウムの添加効果は小さく、サイクル特性は、炭素材料のみを用いた比較例1よりも悪くなっている。

【0018】（実施例4）銅箔製集電体に金属ガリウムと球状黒鉛と結着剤であるフッ素樹脂とからなる電極を作成し、対極を金属リチウムとしたモデルセルを用いて、金属ガリウムの含有量変化させた電極の充放電容量を、 $1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ の定電流で1Vから0Vの範囲で充放電サイクルを行った。

【0019】図3は、ガリウム含有量と5サイクル目の放電容量の関係を示したものである。図よりガリウムの含有量が $0.01\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ の場合は無添加とほぼ同

4

一であり、添加効果がないことが明らかであり、逆に含有量が $50\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ と多くなった場合には銅・ガリウム・炭素材料のバランスが悪くなり、ガリウムが電極に十分に固定されず、流動化しやすい状態であることから、電極が非常に不均一になっている。そのため、リチウムの吸蔵、放出反応も不均一な反応分布となり、電極の一部が剥離、脱落し、容量が急激に低下していると考えられた。従って、図3に示した結果より、ガリウムの含有量は、負極単位面積当たり $0.05\sim 30\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ の範囲が好ましいことがわかった。

【0020】以上のことから、銅とガリウムの合金化によりリチウムの吸蔵、放出反応に対する電気化学的活性度を高め、さらに構造的安定性も改良することができたため、高容量でサイクル特性の良好なリチウム二次電池の負極を提供することができた。

【0021】なお本実施例では負極炭素材料として、球状黒鉛を用いたが、これ以外に石油コークス等の炭素材料を用いることも可能であり、電解液も本実施例の過塩素酸リチウム、エチレンカーボネイトとジメトキシエタン混合溶媒系以外の材料、例えば電解質では6フッ化リン酸リチウム、トリフロロメタンスルホン酸リチウム、トリフロロメタンスルホン酸イミドリチウムなどを用いること、溶媒では2メチルテトラヒドロフラン、ジエチレンカーボネイト、1、3ジオキソラン、プロピレンカーボネイトなどを組み合わせて用いることも可能である。

【0022】

【発明の効果】このように本発明は、金属酸化物を用いた正極と負極とセパレータと有機電解液を備えたリチウム二次電池において、前記負極が銅集電体と金属ガリウムと炭素材料を備えたものであるもので、銅とガリウムの合金の存在により負極全体のリチウム吸蔵、放出能力を高めることができ、リチウム二次電池の高エネルギー密度化、長寿命化を達成できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のリチウム二次電池の断面図

【図2】リチウム二次電池の充放電サイクル特性図

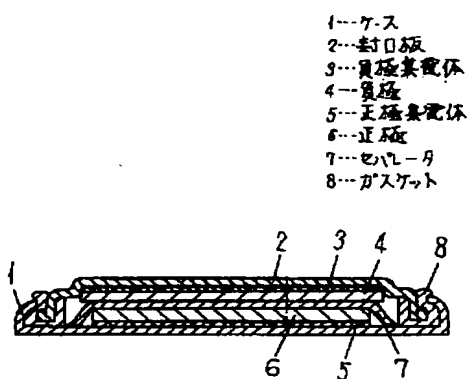
【図3】ガリウム含有量と放電容量との関係を示す図

【符号の説明】

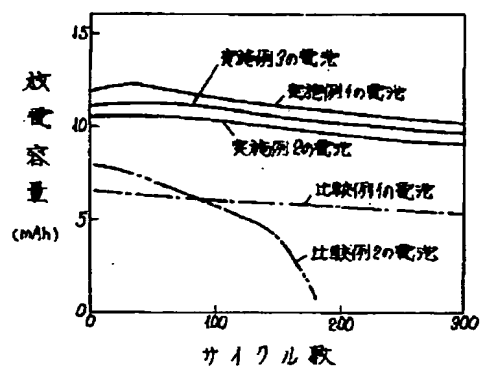
- 1 ケース
- 2 封口板
- 3 負極集電体
- 4 負極
- 5 正極集電体
- 6 正極
- 7 セパレータ
- 8 ガスケット



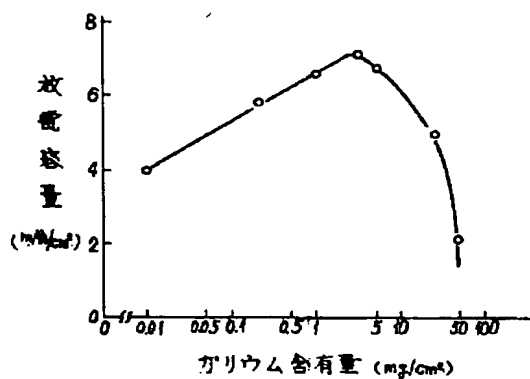
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 太田 璋  
大阪府守口市松下町1番地 松下電池工業  
株式会社内